

## TP N°5. Electrodeposition du bioxyde de manganèse « MnO<sub>2</sub> ».

### Attention !!

Le bioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) peut présenter des dangers potentiels, surtout lorsqu'il est manipulé de manière inappropriée. Il est important de prendre des précautions lors de la manipulation de substances chimiques. Voici quelques dangers associés au bioxyde de manganèse :

- **Irritation cutanée et des voies respiratoires** : Le contact direct avec le bioxyde de manganèse peut provoquer une irritation de la peau et des muqueuses respiratoires. Il est important de porter des équipements de protection individuelle tels que des gants et un masque respiratoire approprié.
- **Toxicité respiratoire** : L'inhalation de particules de bioxyde de manganèse peut causer des problèmes respiratoires. Assurez-vous de travailler dans un endroit bien ventilé et, si nécessaire, portez un équipement de protection respiratoire.
- **Toxicité par ingestion** : L'ingestion accidentelle de bioxyde de manganèse peut provoquer des effets toxiques. Il est impératif de ne pas manger, boire ou fumer pendant la manipulation de cette substance, et de se laver les mains soigneusement après utilisation.
- **Réactivité chimique** : Le bioxyde de manganèse peut réagir avec d'autres substances chimiques (comme HCl), générant des produits potentiellement dangereux. Assurez-vous de connaître les propriétés chimiques de toutes les substances avec lesquelles le bioxyde de manganèse pourrait entrer en contact.

Pour réduire ces risques, il est crucial de suivre des protocoles de sécurité stricts lors de la manipulation de ces matériaux, notamment :

- ✓ en utilisant un équipement de protection individuelle adéquat,
- ✓ en travaillant dans des environnements bien ventilés, en évitant l'ingestion, l'inhalation ou le contact avec la peau,
- ✓ et en suivant des pratiques de gestion sûre des déchets pour l'élimination des produits contenant du plomb.

### 1) Oxydes de manganèse :

Le manganèse forme divers oxydes avec différentes propriétés physiques et chimiques. Voici quelques-uns des oxydes de manganèse les plus courants, avec leurs propriétés associées :

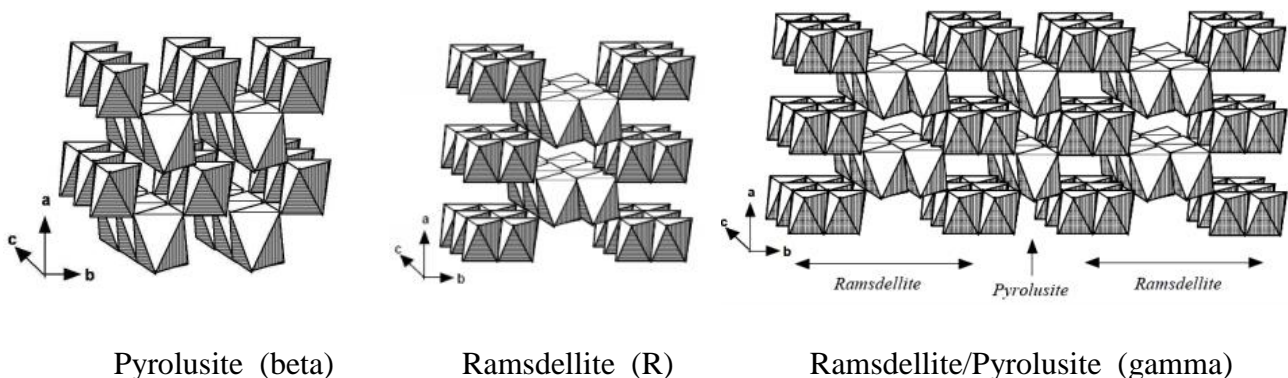
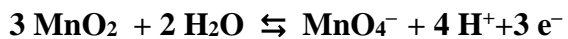
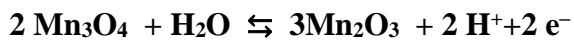
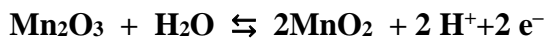
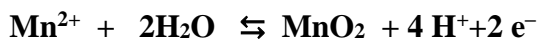


Fig. 1. – MnO<sub>2</sub>

Type	Dioxyde de manganèse (MnO <sub>2</sub> ) - Pyrolusite	Oxyde de manganèse (IV) (MnO <sub>2</sub> ) - Ramsdellite	Oxyde de manganèse (III) (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - Manganèse sesquioxyde	Tétraoxyde de dimanganèse (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) - Hausmannite	Permanganate de manganèse (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
Couleur	Noir à brun foncé.	Noir	Brun	Noir	Rouge foncé à violet
Structure	Structure cristalline tétragonale.	Structure cristalline tétragonale.	structure cristalline cubique	Structure cristalline spinelle Ou tétragonale	/
Degré d'oxydation	+4	+4	+3	+2,67	+7
Autres propriétés	- Insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans les acides. - Utilisé dans la métallurgie, les piles sèches, la production de verre et de céramique.	- Légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique.- Utilisé comme catalyseur dans certaines réactions chimiques.	- Insoluble dans l'eau. - Utilisé dans la fabrication de céramique et comme pigment	-Insoluble dans l'eau. -Utilisé dans la métallurgie	- Soluble dans l'eau - Utilisé comme agent oxydant puissant en chimie, en particulier comme désinfectant et dans la synthèse organique. - Le permanganate de potassium est une forme courante de ce composé.

## 2) Méthode électrochimique (Electrolyse)

Équations chimiques associées :



$$E = 1,228 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0295 \log (\text{Mn}^{2+})$$

$$E = 1,014 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$E = 0,689 - 0,0591 \text{ pH}$$

$$E = 1,692 - 0,0788 \text{ pH} - 0,0886 \log (\text{MnO}_4^-)$$

La Figure 2, représente le diagramme potentiel-pH des équilibres du système manganèse-eau à 25°C,

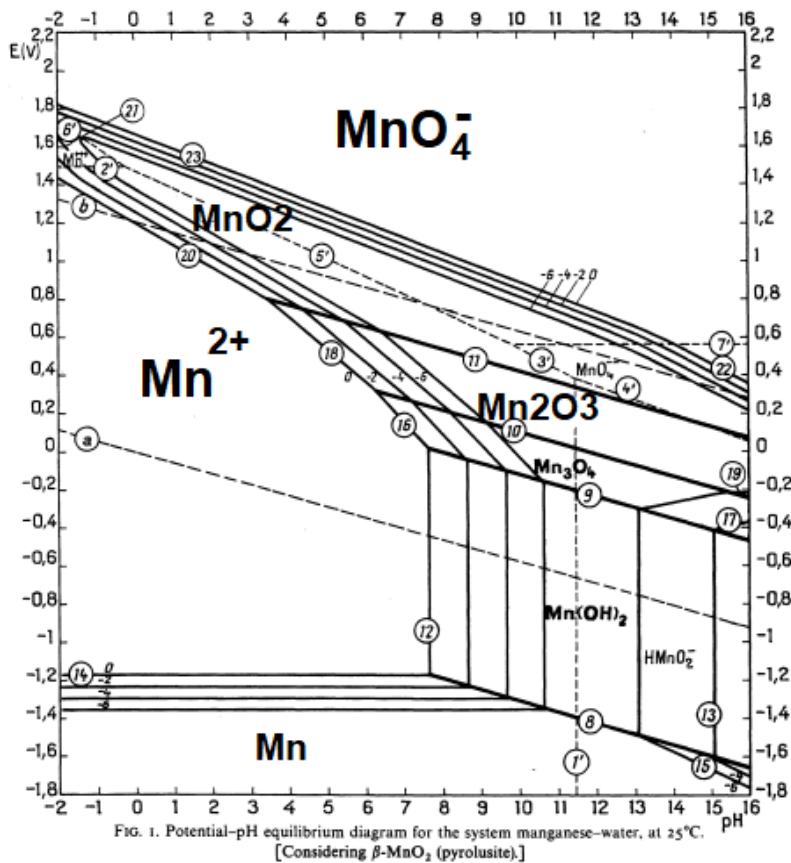


Fig. 2. – Diagramme de Pourbaix de manganèse.

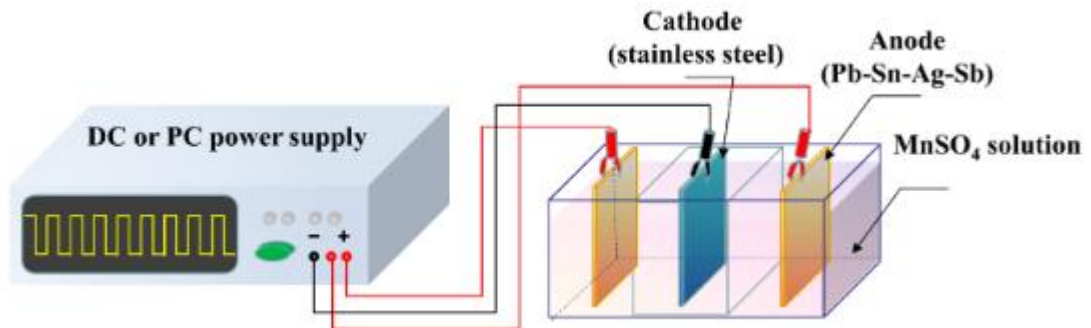
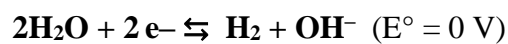


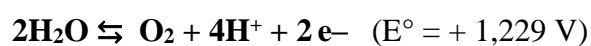
Fig. 3. – Protocole  $\text{MnO}_2$  sur une électrode en acier

Les deux réactions électrolytiques concurrentes à la cathode et à l'anode identifiées pour le processus d'électrolyse du manganèse sont les suivantes :

à la cathode,



et à l'anode,





La réaction d'évolution de l'oxygène est la réaction principale sur l'anode en alliage de plomb, et la surtension d'oxygène est assez élevée, augmentant ainsi la tension cellulaire et réduisant l'efficacité énergétique. Simultanément, le  $\text{Mn}^{2+}$  est oxydé pour former du  $\text{MnO}_2$  en tant que réaction secondaire, ce qui est inévitable car il a un potentiel électrochimique proche de celui de la réaction d'évolution de l'oxygène.

La formation de  $\text{MnO}_2$  modifie la stabilité de l'anode, et la dissolution sous-jacente du plomb de l'anode contamine le produit de la cathode. De plus, la formation constante de dépôts anodiques de  $\text{MnO}_2$  et de boue cellulaire réduit l'efficacité électrolytique et peut entraîner des courts-circuits anode/cathode dans le processus d'électrolyse. Statistiquement, chaque **tonne de manganèse électrolytique** produite est inévitablement accompagnée d'environ **6 à 9 tonnes** de déchets solides et de **50 à 80 kg de  $\text{MnO}_2$**  sous forme de boue anodique dans la production industrielle pratique.

### 3) Produits et matériels :

- Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ), Permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ),
- Soude ( $\text{NaOH}$ ), Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Générateur de courant, Cellule d'électrolyse, Électrodes en acier inox en titane ou carbone
- Équipement de protection individuelle (EPI) : gants, lunettes de sécurité, blouse, etc.

### 4) Mode opératoire :

1. Préparation de l'électrolyte :
  - Dissolvez le sulfate de manganèse dans de l'eau distillée, pour préparer une solution de 250 mL d'électrolyte 0.01N ;
  - Dissolvez le permanganate de potassium dans de l'eau distillée, pour préparer une solution de 250 mL d'électrolyte 0.01N ;
  - Ajouter de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (1N) ou de la soude  $\text{NaOH}$  (1N) pour ajuster le pH à 1, 3, 5, et 7
2. Montage de la cellule d'électrolyse :
  - Peser l'électrode avant le test de l'électrodéposition ;
  - Montez la cellule d'électrolyse en plaçant l'anode et la cathode dans la solution d'électrolyte. Assurez-vous que les électrodes ne se touchent pas ;
3. **Bain de sulfate de manganèse :**
  - Connectez les électrodes à une source d'alimentation électrique (générateur) et imposez un voltage de : **0,2 – 0,5 - 1 - 1,5 et 2** volts pour une électrode  $1 \text{ cm}^2$  pendant 5 minutes ;
  - Peser la masse de  $\text{MnO}_2$  déposée sur **l'anode**.
4. **Bain de permanganate :**
  - Connectez les électrodes à une source d'alimentation électrique (générateur) et imposez un voltage de **0,2 - 0,5 - 1 - 1,5 et 2** volts pour une électrode  $1 \text{ cm}^2$  pendant 5 minutes ;
  - Peser la masse de  $\text{MnO}_2$  déposée sur **la cathode**.

### 5) Questions :

1. Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des deux électrodes pour les deux bains (sulfate de manganèse et permanganate de potassium) ?
2. Quel est l'effet du pH sur la formation de l'oxyde ?
3. Quel est l'effet du voltage (courant) sur la formation de l'oxyde ?
4. Calculer la masse théorique de  $\text{MnO}_2$  déposé sur l'électrode ?

Nom : ..... Prénom : .....

## Compte rendu du TP N°6. Electrodeposition du bioxyde de manganèse « $MnO_2$ ».

1. Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des deux électrodes pour les deux bains (sulfate de manganèse et permanganate de potassium) ?

- *Bain sulfate de manganèse* : .....

- *Bain permanganate* : .....

2. Quel est l'effet du pH sur la formation de l'oxyde ?

3. Quel est l'effet du voltage (courant) sur la formation de l'oxyde ?

4. Calculer la masse théorique de  $MnO_2$  déposé sur l'électrode ?